

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 日
Date of Application:

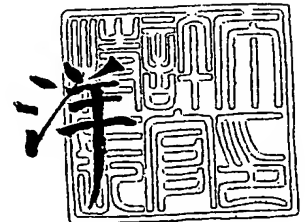
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 6 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 3 6 5 3]

出 願 人 独 立 行 政 法 人 科 学 技 術 振 興 機 構
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 2 2 0 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 A151P59
【提出日】 平成15年12月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 27/24
C01B 21/082
H01M 4/90

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 3 - 1 3 - 4
【氏名】 太田 健一郎

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区南舞岡 3 - 1 5 - 1 5
【氏名】 神谷 信行

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市岡本 1 1 8 8 - 4 - 3 - 4 0 3
【氏名】 光島 重徳

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市黒部丘 2 0 - 1 4
【氏名】 石原 顕光

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県相模原市相模大野 4 - 2 - 3 - 1 - 1 2 0 1
【氏名】 堂免 一成

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区豆口台 1 7 9 - 3
【氏名】 原 亨和

【特許出願人】
【識別番号】 503360115
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構

【代理人】
【識別番号】 100108671
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 048541
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されることを特徴とする、金属オキシナイトライド電極触媒。

【請求項 2】

微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする請求項 1 に記載の金属オキシナイトライド電極触媒。

【請求項 3】

酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属オキシナイトライド電極触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属オキシナイトライド電極触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属、特に、白金は高い電位で安定であり、各種の反応に対して触媒能が高いため、各種電気化学システムの電極触媒として用いられている。しかしながら、白金の価格が高いことや資源量が限られていること、燃料電池用の電極触媒としては更に高活性の電極触媒が要求されることから、白金触媒の代替材料が望まれている。

【0003】

金属オキシナイトライドは、水を可視光で分解する光触媒として開発されてきた（例えば、非特許文献1、特許文献1）が、これまで電極触媒としての利用は試みられてこなかった。

【0004】

【非特許文献1】M. Hara et al., Catal. Today., 78, 555 (2003)

【特許文献1】特開2002-66333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、酸性電解質中で0.4V以上の電極電位が高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができないことが報告されており（米山宏ら、電気化学、41,719(1973)）、電極触媒としての適用範囲は電極電位が低い場合に限定されており、このような条件下において触媒能を維持して安定性を向上した電極触媒を開発する必要があった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる電極触媒である。本発明者らは、これらの金属オキシナイトライドは、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用しても溶解しない耐食性が得られることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、（1）La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されることを特徴とする金属オキシナイトライド電極触媒、である。

【0008】

また、本発明は、（2）微粒子として、電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させたことを特徴とする上記の金属オキシナイトライド電極触媒、である。

【0009】

また、本発明は、（3）酸性電解質を用いる燃料電池用電極触媒として用いられることを特徴とする上記の金属オキシナイトライド電極触媒、である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、酸性電解質中において高い電極電位において高い耐食性を持ち、かつ酸素還元触媒能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の電極触媒は、La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用できるので酸素還元触媒として有用である。電位の上限は、電極の安定性の問題で決まり、酸素発生する電位のおよそ1.6Vまで使用可能である。1.6Vを超えると、オキシナイトライドが、表面からの酸素発生と同時に除々に酸化され酸化物になってしまう。電位が0.4V未満では、オキシナイトライドの安定性という観点では全く問題はないが、酸素還元触媒という観点からの有用性は乏しい。

【0012】

遷移金属のLa、Ta、Nb、Ti、Zrは、いずれも酸化物が酸性電解質中、高電位で腐食せず、安定であり、これらの酸化物が触媒表面を形成することにより、触媒自体が安定に存在できる。しかし、それらの酸化物には酸素還元触媒能がなく、部分的に窒化しオキシナイトライドを形成することにより、電子状態が連続的に変化し、ある特定の窒化度で触媒能を持つようになると考えられる。触媒能は、一般的には、原子数比で遷移金属と酸素と窒素の比が、 $1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1 : 1 \pm 0.1$ 付近が望ましい。

【0013】

本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、微粒子として、炭素、酸化タングステンや酸化イリジウムなど導電性酸化物等の電子伝導性粉末である触媒担体上に分散させて用いることができる。

【0014】

本発明の金属オキシナイトライド電極触媒を製造するには、原料金属化合物として、金属酸化物を用い、これらの単体、あるいは混合物をアンモニア、アンモニウム塩、ヒドラジン、窒素、金属窒化物、金属アミド、金属アンミン錯体等と反応させることによって合成する。反応は、例えば、原料金属化合物と含窒素化合物の粉末状混合物を加熱するか、原料金属板の表面を酸化させて原料金属酸化物を形成しておき、それを窒素や含窒素化合物により窒化させて表面のみを部分的に窒化するなどの方法を適宜採用できる。

【0015】

金属塩、金属錯体を原料として用いる場合には、窒化の前に、例えば、アルコールなどの有機溶媒に溶解させ、温度923K、大気中で2時間熱処理するなどの方法により、前駆体としての金属酸化物を形成して用いればよい。

【0016】

原料金属化合物として粉末を用いる場合は、得られる金属オキシナイトライド微粒子の大きさは、原料粉末の大きさでほぼ決まるので原料粉末の大きさを調整することによって所望の大きさの微粒子を得ることができる。

【0017】

反応温度は673～1473Kの範囲である。温度が673Kよりも低いと反応速度が遅く、反応が進行しない。長時間かければ反応が進むが、金属酸化物原料の含窒素化合物と接触しやすい周辺部分の窒化の進行度合いに比べて内側の部分の窒化が進行しにくく、場所的に窒化の度合いが異なってしまう均一に窒化されたものを得難くなる。温度が1473Kよりも高いと分解してしまい、オキシナイトライドにならない。

【0018】

この反応の際に、窒化を完全に進行させると、完全な窒化物になってしまう。完全な窒化物は安定であるが、酸素還元触媒能が小さい。原料金属化合物を原料として、窒化を進めていく途中の、酸素と窒素を同時に含んだオキシナイトライドのみが酸素還元触媒能を示す。Ta（タンタル）を例にとれば、原料の酸化タンタルの窒素含有量は0重量パーセント、完全に窒化した窒化タンタルの窒素含有量は11重量パーセントで、酸素還元触媒能を持つタンタルオキシナイトライドの窒素含有量は6～9重量パーセント程度になる。

【0019】

特に、金属酸化物とアンモニアとの反応が本発明の電極触媒の合成方法として有利である。この反応では、窒化の進行とともに酸素がとれるのでアンモニアは還元剤かつ窒化剤となる。アンモニアの供給速度や反応温度を変化させることにより、窒化の程度を制御で

きる。

【0020】

この反応の際に、アンモニアに加えて水蒸気と窒素の混合気体としてアンモニアの分圧を変化させ、窒化速度を下げることによって、窒化の度合いの場所による差が小さい均一に窒化されたオキシナイトライドを得ることが容易になる。

【実施例】

【0021】

実施例 1

酸化タンタル Ta_2O_5 粉末（高純度化学社製、純度99.9%、平均粒径 $0.5\mu m$ ）を原料として、アンモニアガスをよく通すように石英ウールで包んで反応管内に保持した。反応管内に、アンモニア（純度99.999%）と水蒸気と窒素の混合気体を導入し、ガスの流れがほぼ定常になるまで待った後（60分程度）、 $850^\circ C$ （昇温： $10^\circ C/min$ ）で窒化を行い、窒化が完全に進行する前に混合気体の導入を停止して大きさが数百nmのタンタルオキシナイトライド粉末を回収した。

【0022】

比較例 1

窒化を行っていない Ta_2O_5 粉末を試料とした。

比較例 2

実施例 1 と同様に Ta_2O_5 粉末を原料とし、窒化を完全に進行させた Ta_3N_5 粉末を作製した。

【0023】

実施例 1 において作製したタンタルオキシナイトライド粉末および比較例 1 の Ta_2O_5 粉末、比較例 2 において作製した Ta_3N_5 粉末を、グラッシーカーボン電極（径：5.2mm）に塗布、ナフィオン（登録商標）コーティングした。触媒塗布の際には、等量で塗布できるように水5ml中に0.1g秤量した触媒を混合した。その後、超音波で攪拌・懸濁して作製した溶液から $30\mu l$ 塗布し、触媒が均一に分散するようにした。 $0.1mol/dm^3$ の硫酸溶液に触媒を塗布したグラッシーカーボン電極を浸漬し、 $30^\circ C$ 、大気圧で実験を行った。ガス雰囲気は窒素及び酸素とした。参照電極として同濃度硫酸溶液中での可逆水素電極を用いた。電流密度の表示は幾何面積当たりとした。

【0024】

図 1 に、作製したタンタルオキシナイトライドの、電位が $0.05V$ から $1.2V$ の間で $50mV/s$ で走査したときの、反応温度 $30^\circ C$ 、窒素雰囲気での電流－電位曲線を示す。比較例 1 及び比較例 2 の結果も示した。電位走査を繰り返しても、いずれも曲線の形状に変化はなく、硫酸溶液中で安定に存在することがわかった。

【0025】

図 2 に、酸素雰囲気での同様の電位走査結果の電流－電位曲線を示す。比較例 1 及び比較例 2 では $0.2V$ 以下で酸素還元電流が観察されることから、これらの酸素還元触媒能は非常に低いと考えられる。それに対して、実施例 1 では $0.8V$ 付近から還元電流が観察された。これは酸素還元触媒能を有することを意味している。

【0026】

図 3 に、電位を $1.2V$ から卑な方向に、走査速度 $5mV/s$ で走査した場合の、反応温度 $30^\circ C$ 、酸素雰囲気での電流－電位曲線を示す。比較例 1 及び比較例 2 では、酸素還元電流は $0.3V$ 付近から観察される。それに対して、実施例 1 では $0.8V$ 以上から観察され、これは優れた酸素還元触媒能を有することを示している。

【0027】

図 4 に、実施例 1 の方法で得られた $TaON$ の酸素還元電流密度の対数と電極電位の関係を示す。この図 4 の傾きから、反応の律速段階における反応電子数を求めることができる。図 4 より、傾きは $-130mV/decade$ で、これから反応電子数は 1 と推定された。すなわち、1 電子反応が律速段階であることを示している。

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明の金属オキシナイトライド電極触媒は、水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】 比較例1、比較例2及び実施例1の電極触媒の窒素雰囲気における電流-電位曲線を示すグラフである。

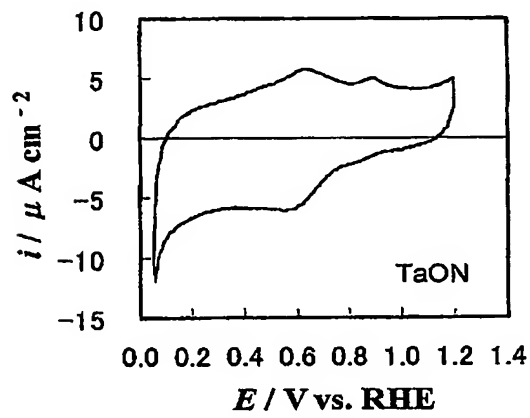
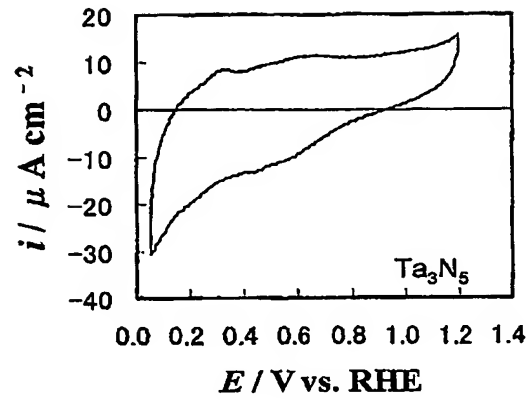
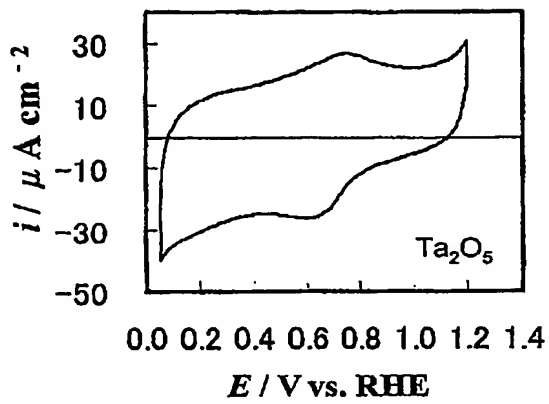
【図2】 比較例1、比較例2及び実施例1の電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

【図3】 実施例1の電極触媒の酸素還元反応の触媒能を評価したグラフである。

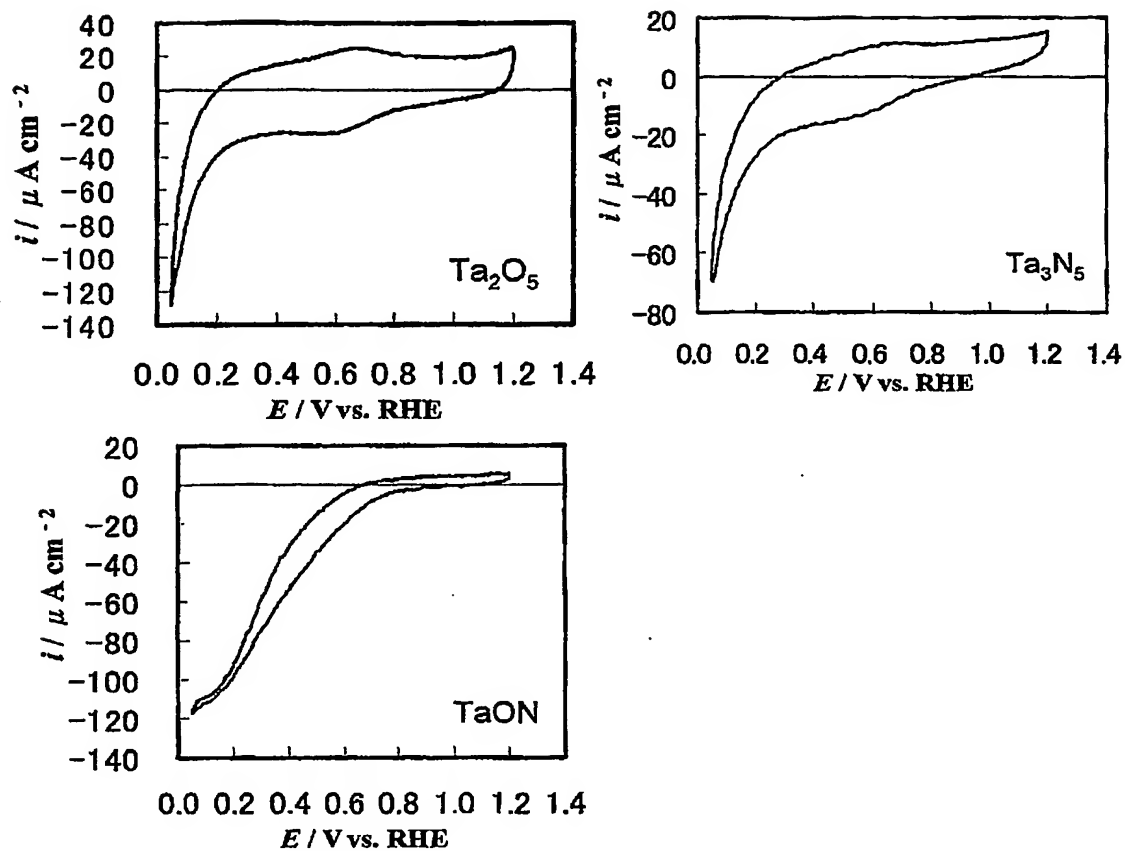
【図4】 実施例1の酸素還元反応の律速段階の反応電子数を推定したグラフである。

【書類名】 図面

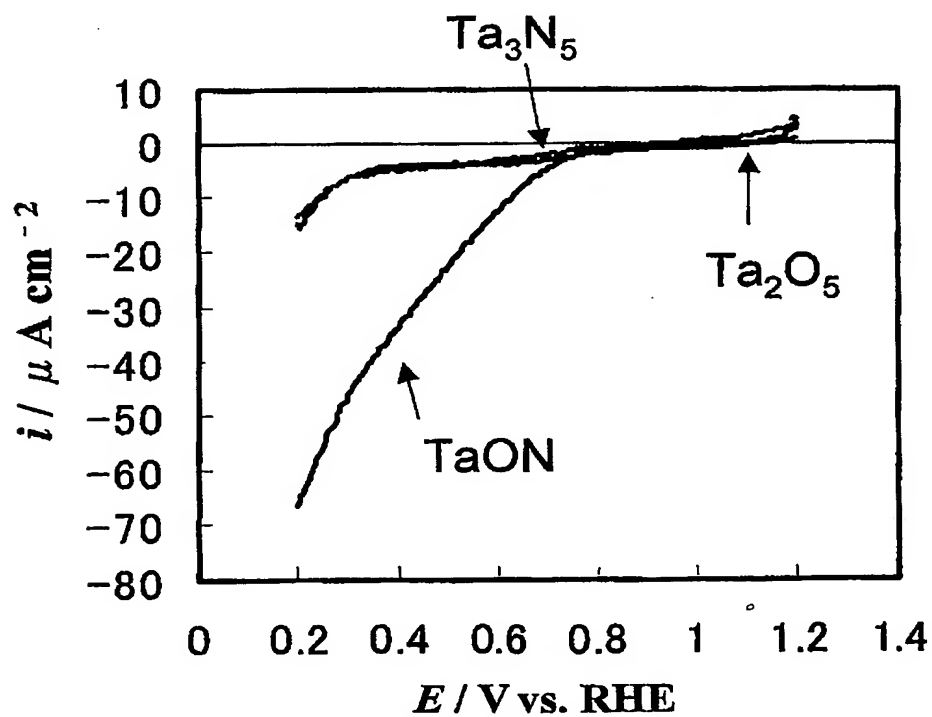
【図 1】



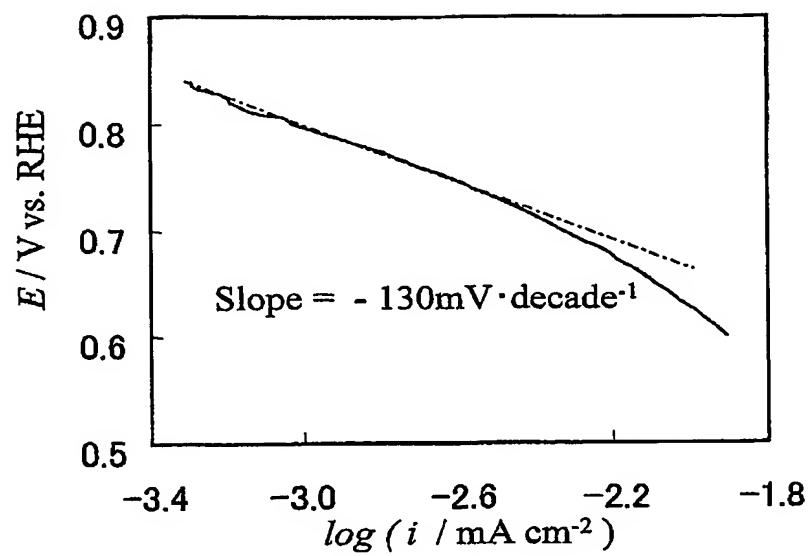
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸性電解質中で0.4V以上の電極電位が高い状態では、炭化物を始めとする多くの非白金系化合物は活性溶解し、安定に存在することができず、電極触媒としての適用範囲は電極電位が低い場合に限定されている。このような条件下において触媒能を維持して安定性を向上した電極触媒を開発する必要があった。

【解決手段】 La、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含むオキシナイトライドからなり、酸性電解質中において可逆水素電極電位に対して0.4V以上の電位で使用されることを特徴とする、金属オキシナイトライド電極触媒。水電解、有機電解、燃料電池などの分野において酸性電解質中で用いられる電気化学システム用の電極触媒として有用である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 6 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 3 3 6 0 1 1 5]

- | | |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 |
| 氏 名 | 独立行政法人 科学技術振興機構 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 4 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 |
| 氏 名 | 独立行政法人科学技術振興機構 |

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017801

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-403653
Filing date: 02 December 2003 (02.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.